

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-086259

(43)Date of publication of application : 06.04.1993

(51)Int.Cl.

C08L 55/02

C08K 5/09

C08L 75/04

C08L101/00

(21)Application number : 03-277290

(71)Applicant : SUMITOMO DOW LTD

(22)Date of filing : 27.09.1991

(72)Inventor : SERA TOSHIKI
SAEKI TADASHI
IKEDA KUNIHARU

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition having excellent antistatic properties, mechanical strength and appearance of molded article by blending a mixture of a thermoplastic resin and a thermoplastic polyurethane elastomer with a specific amount of an alkali metal salt of an organic acid.

CONSTITUTION: (A) 100 pts.wt. mixture of (i) 98-75wt.% thermoplastic resin composed of preferably (rubber-reinforced) styrenic resin and (ii) 2-25wt.% thermoplastic polyurethane elastomer is blended with (B) 0.1-5 pts.wt. alkali metallic salt of organic acid composed of preferably an alkali metallic salt of a nucleus-substituted benzenesulfonic acid such as dodecylbenzenesulfonic acid to give the objective composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3120125

[Date of registration] 20.10.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JP 5-86259

What is claimed is:

1. A thermoplastic resin composition obtained by adding 0.1 to 5 part by weight of (C) an organic acid alkali metal salt to 100 part by weight of a composition containing 98 to 75% by weight of (A) a thermoplastic resin and 2 to 25% by weight of (B) a thermoplastic polyurethane elastomer.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5－86259

(43)公開日 平成 5 年(1993) 4 月 6 日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 55/02	L M F	7142－4 J		
C 0 8 K 5/09	L M C	7167－4 J		
C 0 8 L 75/04	N G F	8620－4 J		
101/00	L T A	7167－4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平3－277290	(71)出願人	000183288 住友ダウ株式会社 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号
(22)出願日	平成 3 年(1991) 9 月27日	(72)発明者	世良 敏明 愛媛県新居浜市西原町 2－ 5－13
		(72)発明者	佐伯 忠 愛媛県新居浜市庄内町 6－ 8－24
		(72)発明者	池田 邦治 愛媛県新居浜市中村松木 2－ 1－ 7

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 A B S樹脂 (A) 9 8 ～ 7 5 重量%と熱可塑性ポリウレタンエラストマー (B) 2 ～ 2 5 重量%からなる組成物 1 0 0 重量部に対し有機酸のアルカリ金属塩 (C) 0 . 1 ～ 5 重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

【効果】 帯電防止性、機械的強度、成形品外観に優れた樹脂組成物が得られる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂（A）98～75重量%および熱可塑性ポリウレタンエラストマー（B）2～25重量%よりなる組成物100重量部に対し有機酸のアルカリ金属塩（C）0.1～5重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、帯電防止性、機械的強度ならびに成形品外観に優れた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリオレフィン、（ゴム強化）スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、エンジニアリングプラスチックなどの各種熱可塑性樹脂は、成形加工性や機械的強度に優れ、自動車部品や電気部品等に幅広く使用されているが、絶縁体であるがゆえに帯電防止性に劣る等の問題があり、それらの改良が強く望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする問題点】帯電防止の手段として帯電防止剤、カーボンブラック、金属粉末を練り込む方法が知られているが、帯電防止剤を練り込む方法は、練り込んだ帯電防止剤のブリードアウトによる成形品の汚れ、外観の悪化、機械的強度の低下、練り込んだ帯電防止剤の経時変化による帯電防止効果の低下などの問題があり、またカーボンブラックあるいは金属粉末を練り込む方法では、成形品が黒く着色し任意の色に着色できない、あるいは成形加工性や物性の低下等の欠点を有している。

【0004】

【問題点を解決するための手段】本発明者らは、上述の問題点につき鋭意研究を重ねた結果、熱可塑性樹脂と熱可塑性ポリウレタンエラストマーからなる混合物に特定の金属塩を微量混合することにより、帯電防止性と機械的強度に優れた材料が得られることを見出し本発明に到達したものである。

【0005】すなわち、本発明は、熱可塑性樹脂（A）98～75重量%および熱可塑性ポリウレタンエラストマー（B）2～25重量%よりなる組成物100重量部に対し有機酸のアルカリ金属塩（C）0.1～5重量部を配合してなる帯電防止性、機械的強度ならびに成形品外観に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

【0006】以下に本発明について詳細に説明する。

【0007】本発明で用いられる熱可塑性樹脂（A）には特に制限はなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ABS樹脂、ABS樹脂のゴム成分をEPDMゴム、アクリルゴムに変更したAES樹脂、AAS樹脂等の（ゴム強化）スチレン系樹脂、ポリメチルメタアクリレート等のアクリル系樹脂、ポリア

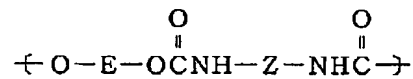
2

セタール、ポリフェニレンオキサイド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド等のいわゆるエンジニアリングプラスチックが挙げられる。またこれらの熱可塑性樹脂をポリマーブレンドして得られる熱可塑性樹脂も使用できる。中でも好ましいのは、（ゴム強化）スチレン系樹脂である。

【0008】次に、本発明で用いられる熱可塑性ポリウレタンエラストマー（B）は、ウレタン結合によってランダムに頭尾結合させた直線状長鎖ウレタン単位及び短鎖ウレタン単位からなるセグメントの繰返しからなるポリウレタン共重合体であり、該長鎖ウレタン単位は、化1によって表わすことができ、

【0009】

【化1】



【0010】該短鎖ウレタン単位は、化2によって表わすことができる。

【0011】

【化2】



【0012】これら化1、化2において、Eは、約500～6000の分子量を有する少なくとも一種の長鎖グリコールから末端水酸基の除去後に残存する二価の基であり、Zは約700よりも小さい分子量を有する少なくとも一種のジイソシアネートからイソシアネート基の除去後に残存する二価の基であり、且つGは約350よりも小さい分子量を有する少なくとも一種の低分子量ジオールから水酸基の除去後に残存する二価の基である。

【0013】ここで約700よりも小さい分子量を有するジイソシアネートは、脂肪族、脂環式、芳香族置換脂肪族、芳香族または複素環式ジイソシアネート類で、例えば、ヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、2, 2, 4-または2, 2, 6-トリメチルヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、1-イソシアナト-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン、シス-またはトランス-シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、 ω , ω' -ジイソシアナトシクロヘキサン、イソプロピリデンジシクロヘキシル-1, 4-ジイソシアネート、ダイマー-ジイソシアネート、トリレン-2, 4-または-2, 6-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4-または-4, 4'-ジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、ビトリレンジイソシアネート、ジアニジンジイソシアネート、m-またはp-フェニレンジイソシアネート、キシリレン-1, 3-または-1, 4-ジイソシ

3

アネート、アゾベンゼン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイソシアネート、N, N-ビス(ω-イソシアナトプロピル)オキサジアジントリオンなどであり、これらは2種以上共重合して用いてもよい。

【0014】これらのジイソシアネートと反応して短鎖ウレタン単位を形成する約350よりも小さい分子量を有するジオールとは、脂肪族、脂環式、芳香族置換脂肪族または複素環式ジオール類で、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-ビス(ベターヒドロキシエトキシ)ベンゼン、p-キシリレンジオール、フェニルジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、α, α'-(イソプロピリデンジ-p-フェニレン)ビス-(ω-ヒドロキシプロピレン)などである。これらは2種以上共重合して用いてもよい。

【0015】分子量約700以下のジイソシアネートと反応して長鎖ウレタン単位を形成する長鎖グリコールとは、例えば、ポリエステルジオール、ポリオキシアルキレンジオール、ポリカーボネートジオール、ポリブタジエンジオール、ポリオレフィンジオール、ポリチオエーテルジオール、ポリアセタールジオールなどである。

【0016】適当なポリエステルジオールとしては、例えば、ジカルボン酸とジオールから得られるようなものは全て使用できる。適当なジカルボン酸の例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、マレイン酸、フマル酸、グルタコン酸、α-ブチル-α-エチル-グルタル酸及びその類似物などは全て使用できる。適当なジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネート、ジメチルエタノールアミン及びその類似物などは全て使用できる。

【0017】更に、適当なポリエステルジオールとしては、ヒドロキシカルボン酸と上記ジオールとの反応によ

4

って得られる類のものや、ラク톤を上記ジオールを開始剤として開環重合して得られる類のものも全て使用できる。適当なヒドロキシカルボン酸の例としては、乳酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸、3-ヒドロキシ-4-メチルエナント酸、4-ヒドロキシカプリロ酸及びその類似物などは全て使用できる。適当なラク톤は、ベタープロピオラクトン、ガンマーブチロラクトン、イーターバレロラクトン、イブシロン-カプロラクトン、ガンマーカプリロラクトン、3-メチル-イーターバレロラクトン及びその類似物などは全て使用できる。

【0018】適当なポリオキシアルキレンジオールとしては、例えば、ポリエステルジオールの製造に対して前述したようなジオールあるいは水等を開始剤として、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、トリメチレンオキシド、及びテトラヒドロフランのような環式エーテルを重合または共重合させて製造されるようなものが使用できる。

【0019】適当なポリカーボネートジオールとしては、例えばポリエステルジオールの製造に対して前述したようなジオールと炭酸エステル類、例えば、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチレンカーボネート、ジフェニルカーボネートのエステル交換反応によって製造されるようなものは全て使用できる。

【0020】適当なポリブタジエンジオールとしては、末端にヒドロキシ基をもつポリ-1, 4-ブタジエン、ポリ-1, 2-ブタジエンあるいは、これらの共重合体、ポリブタジエン-CO-アクリロニトリル、ポリブタジエン-CO-スチレンなどの全てが使用できる。

【0021】適当なポリオレフィンジオールとしては、上記ポリブタジエンジオールの水素添加還元によって得られるジオール類や、末端にヒドロキシル基をもつポリエチレンプロピレン共重合体のような飽和炭化水素鎖をもつ長鎖ジオールの全てが使用できる。

【0022】適当なポリチオエーテルジオールとしては、例えばチオグリコールの縮合生成物またはポリエステルジオールの製造に対して前述したジオールと任意のその他の適当なチオエーテルグリコールとの反応生成物などがすべて使用できる。また、上記長鎖ジオールは、単独又は、2種以上の混合物として使用できるが、これらのうち、特にポリオキシアルキレンジオールおよびポリチオエーテルジオールが好ましい。ジイソシアネートとジオール類の反応に際して、好ましいイソシアネート基/ヒドロキシル基のモル比は、0.9~1.2であり、特に好ましくは、0.98~1.03である。また、長鎖ジオール/短鎖ジオールのモル比は、原料の種類とポリウレタンエラストマーの使用目的に応じ広範囲に変えることができる。

【0023】本発明で用いられる有機酸のアルカリ金属

塩(C)としては、トリフルオロ酢酸リチウム、トリフルオロ酢酸ナトリウム、トリフルオロ酢酸カリウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルスルホン酸リチウム、ドデシルスルホン酸カリウム、ドデシルスルホン酸ナトリウム等が挙げられ、一種または二種以上を併用してもよい。これらの中で特にドデシルベンゼンスルホン酸の様な核置換ベンゼンスルホン酸のアルカリ金属塩が好ましい。

【0024】本発明の熱可塑性樹脂組成物における熱可塑性樹脂(A)、熱可塑性ポリウレタンエラストマー(B)および有機酸のアルカリ金属塩(C)の混合組成は、熱可塑性樹脂(A)98~75重量%、好ましくは95~80重量%、熱可塑性ポリウレタンエラストマー(B)2~25重量%、好ましくは5~20重量%よりなる組成物100重量部に対し有機酸のアルカリ金属塩(C)0.1~5重量部である。

【0025】熱可塑性ポリウレタンエラストマーが2重量%未満(熱可塑性樹脂98重量%を越す。)では機械的強度と帯電防止性に劣り、25重量%を超える(熱可塑性樹脂75重量%未満)と機械的強度に劣る。

【0026】有機酸のアルカリ金属塩が0.1重量部未満では帯電防止性に劣り、5重量部を超えると成形品が着色するため好ましくない。

【0027】熱可塑性樹脂、熱可塑性ポリウレタンエラストマーおよび有機酸のアルカリ金属塩の混合方法としては、バンバリーミキサー、ロール、押出機等の公知の方法を採用することができる。

【0028】なお、混合時に組成物の耐衝撃性を高める目的で公知の衝撃変性剤(インパクトモディファイヤー)を更に添加する事も可能である。

【0029】また、混合時に必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、染料、顔料、可塑剤、*

* 難燃剤、離型剤、ガラス繊維、金属繊維、炭素繊維、金属フレーク等の添加剤、補強剤、充填剤等を添加することができる。

【0030】以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらによって何ら制限されるものではない。

【0031】尚、実施例および比較例における“部”および“%”はいずれも重量に基づくものであり、用いられた熱可塑性樹脂、熱可塑性ポリウレタンエラストマー、有機酸のアルカリ金属塩および帯電防止剤は以下に示す物質である。

【0032】熱可塑性樹脂(A)

ABS樹脂

公知の乳化重合法により、ポリブタジエン50部(固相分)、アクリロニトリル15部、スチレン35部からなるABSグラフト共重合体を製造した。同様に乳化重合法により、アクリロニトリル25部、スチレン75部よりなるSAN共重合体を製造した。上記グラフト共重合体、SAN共重合体を20/80の比率(部)で混合し、ABS樹脂を得た。

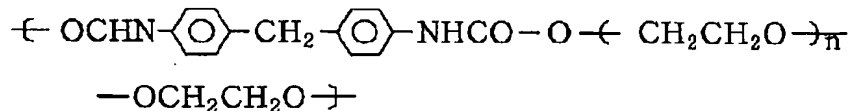
20 【0033】AES樹脂

公知の溶液重合法により、ヨウ素価15.8、ムーニー粘度67、プロピレン含量50重量%、ジエン成分としてエチリデンノルボルネンを含むEPDM50部、およびアクリロニトリル15部、スチレン35部からなるAESグラフト共重合体を製造した。このAESグラフト共重合体とABS樹脂で用いたSAN共重合体とを20/80の比率(部)で混合し、AES樹脂を得た。

30 【0034】熱可塑性ポリウレタンエラストマー(B)
B-1: ジイソシアネートとして、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと長鎖グリコールとして、重量平均分子量約1000のポリエチレングリコールからプレポリマーを作ったのち、短鎖グリコールであるエチレングリコールを加え高分子量化して、化3で示される長鎖ウレタン単位と化4で示される短鎖ウレタン単位からなるエラストマーを得た。

【0035】

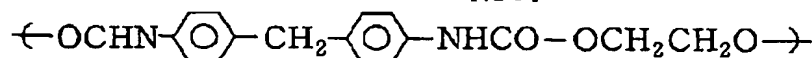
【化3】



(なお、 $\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_n - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} -$ の分子量は
約1000)

【0036】

※ ※ 【化4】



【0037】長鎖ウレタン単位と短鎖ウレタン単位の比 50 率は85/15であり、また重量平均分子量は約50万

であった。

【0038】B-2：B-1において、用いるブレポリマーとエチレングリコールの比率を変更することにより長鎖ウレタン単位と短鎖ウレタン単位の比率70/30のエラストマーを得た。

【0039】B-3：B-1において、長鎖グリコールとして、重量平均分子量約1000のポリテトラメチレングリコールを用いた他は同様にして、エラストマーを得た。

【0040】有機酸のアルカリ金属塩（C）
DBS：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム
LAS：直鎖アルキルスルホン酸ナトリウム

【0041】

【実施例1～8および比較例1～6】表-1に示す割合で熱可塑性樹脂（A）、熱可塑性ポリウレタンエラストマー（B）、有機酸のアルカリ金属塩（C）および帯電防止剤を添加混合し、バンバリーミキサーで熔融混合、造粒した。造粒後、3.5オンスの射出成形機を用いて各種試験片を成形した。（成形温度を210℃に設定。）得られた樹脂組成物の品質を以下の方法にて評価した。

結果を表-1に示す。

【0042】○衝撃強度（ノッチ付アイゾット）：ASTM D-256（23℃、Kg・cm/cm）

【0043】○曲げ弾性率：ASTM D-790（23℃、Kg/cm²）

【0044】○半減期：（1）処理前：50mm×50mm×3mmの成形品を作成し、23℃、相対湿度55%で成形後24時間状態調節した後、スタテックオネストメーター（シンド静電気製）を用いて帯電圧の半減期（秒）を測定した。

（2）処理後：（1）と同様の成形品を成形後、10分間流水中に浸漬し、表面の水分を取除き、23℃、相対湿度55%で24時間状態調節した後、（1）と同様に帯電圧の半減期（秒）を測定した。

【0045】○成形品外観：50mm×50mm×3mmの成形品を成形し、目視によりシルバーストリークおよび着色の有無を確認した。

【0046】

【表1】

表-1

		組 成					外 観					
		(A)	(B)	部	(C)	部	衝 撃 強 度 (kg・cm/cm)	曲げ弾性率 (kg/cm ²) × 10 ⁴	半減期 (秒)		処 理 後	
									処 理 前	処 理 後		
実 施 例	1	ABS	85	B-1	15	DBS	2	13.3	2.19	0.7	0.8	無
	2	"	"	B-2	"	"	"	14.2	2.08	0.9	1.2	"
	3	"	"	B-3	"	"	"	17.3	2.28	1.0	5.3	"
	4	"	95	B-1	5	"	"	14.7	2.42	0.8	13.2	"
	5	"	80	"	20	"	"	11.3	2.07	0.6	0.6	"
	6	"	85	"	"	"	0.5	13.4	2.21	2.3	2.7	"
	7	"	"	"	"	LAS	2	13.4	2.20	0.5	1.2	"
	8	AES	"	"	"	DBS	"	20.1	2.08	0.8	0.9	"
比 較 例	1	ABS	100	-	-	-	-	15.2	2.53	∞	∞	"
	2	"	"	-	-	DBS	2	15.1	2.50	1.2	∞	"
	3	"	85	B-1	15	-	-	13.4	2.22	∞	∞	"
	4	"	99	"	1	DBS	2	14.1	2.42	1.2	∞	"
	5	"	70	"	30	"	"	8.7	1.68	0.5	0.5	"
	6	"	85	"	15	"	7	13.3	2.15	0.2	0.5	有